

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001505

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 007 706.1  
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 May 2005 (02.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 007 706.1

**Anmeldetag:** 16. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und  
Systemtechnik, 53840 Troisdorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern

**IPC:** C 07 C, B 01 J, C 07 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 1. März 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Dzierzon



### Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern.

Flüssige Nitratester, z.B. Glycerin-trinitrat (Nitroglycerin), werden durch Reaktion von Nitriersäure (Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Schwefeltrioxid) mit einem Alkohol, z.B. Glycerin, gewonnen (vgl. Winnacker, 5 KÜCHLER, "Chemische Technologie", Band 7, 1986, Seiten 359 bis 402). Die Herstellung und Handhabung von Nitroglycerin ist mit Gefahren verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern, wie Nitroglycerin, bereitzustellen, das sicherer als die bisher 10 bekannten Verfahren ist.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern, bei dem ein Alkohol mittels Nitriersäure verestert wird, wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.

15 Mikroreaktoren oder Mikromischer sind stark miniaturisierte Rohr-Reaktoren mit Kanaldimensionen im sub-Millimeterbereich bzw. Volumina im sub-Milliliterbereich und als solche bekannt. Beschreibungen finden sich z. B. in:

V.Hessel und H.Löwe, "Mikroverfahrenstechnik: Komponenten, Anlagenkonzeption, Anwenderakzeptanz", Chem. Ing. Techn. 74, 2002, Seiten 17-30, 185- 20 207 und 381-400.

J.R.Burns, C.Ramshaw, C., "A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene", in: Proceed. 4<sup>th</sup> Int. Conference on Microreaction Technology (IMRET 4), 2000, Atlanta, USA.

K:\anmelde\OZ04010.doc

68

- 2 -

S.Löbbecke et al., "The Potential of Microreactors for the Synthesis of Energetic Materials", 31<sup>st</sup> Int. Annu. Conf. ICT; Energetic Materials – Analysis, Diagnostics and Testing, 33, 27 – 30 June 2000, Karlsruhe, Germany.

Bevorzugt werden als Alkohole ein- oder mehrwertige Alkohole eingesetzt. Ganz  
5 besonders bevorzugt wird als Alkohol Glycerin eingesetzt.

Überraschend wurde gefunden, dass sich die Veresterung von Alkoholen mittels  
Nitriersäure in einem Mikroreaktor durchführen lässt und das gefundene  
Verfahren nicht zuletzt unter Sicherheitsaspekten die folgenden Vorteile aufweist:

- 10 - Ein geringeres *hold up* während der Veresterungsreaktion und der  
Aufarbeitungsschritte in den Anlagenteilen verringert die zu handhabenden  
gefährlichen Substanzmengen in den g-Mengenbereich.
- Das thermische Explosionsrisiko wird deutlich vermindert, da durch das sehr  
große Oberflächen-zu-Volumenverhältnis in den miniaturisierten Reaktor-  
strukturen lokale Überhitzungen (*hot spots*) sicher vermieden werden können.
- 15 - Die sehr kurzen An- und Abfahrzeiten des Prozesses verringern zu  
entsorgende bzw. anderweitig aufzuarbeitende, nicht spezifikationsgerechte  
Produktströme.
- Die kurzen An- und Abfahrzeiten reduzieren weiterhin das Gefahrenpotenzial,  
da gerade in diesen Prozessphasen, in denen noch kein *Steady-State* vorliegt,  
20 die größten Prozessschwankungen auftreten (können).
- Kurze Reaktions- und Verweilzeiten senken das Sicherheitsrisiko allgemein.
- Durch die kontinuierliche Fahrweise kann der Personaleinsatz prinzipiell  
vermindert werden.
- Das Verfahren führt zur Reaktionsbeschleunigung und damit zu verkürzten  
25 Reaktionszeiten, weil deutlich höhere Reaktionstemperaturen (30 bis 50 °C  
anstatt der sonst üblichen 25 bis 30 °C) realisierbar sind, ohne dabei das  
Sicherheitsrisiko zu erhöhen.
- Das Verfahren gewährleistet eine vollständig isotherme Fahrweise.
- Die Abwasserströme können signifikant um bis zu 75 % gesenkt werden.

K:\anmelde\OZ04010.doc

CB

- 3 -

- Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, sowohl kleine als auch große Produktmengen skalierbar und wirtschaftlich zu produzieren, da kaum hergestellte Nitratester-Mengen beim An- und Abfahren der Anlage verloren gehen. Die Produktionsmengen können dem Bedarf flexibel angepasst werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Nitratester können Mono-, Di- oder Polynitratester sein. Besonders bevorzugt sind Trinitroglycerin oder Glycoldinitratester.

- Als Nitriersäure wird bevorzugt ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure im Gewichtsverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 eingesetzt. Die konzentrierte Schwefelsäure kann dabei Oleum enthalten. Bevorzugt enthält die konzentrierte Schwefelsäure bis zu 10 Gew.-% Oleum, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%. Die Reaktion kann aber auch ohne Oleum durchgeführt werden.

- Bei der Herstellung von Nitroglycerin beträgt das Mol-Verhältnis von  $\text{HNO}_3$  zu Glycerin bevorzugt 3 : 1 bis 10 : 1.

- Der bevorzugte untere Kanaldurchmesser des Mikroreaktors liegt bei 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei 100  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 500  $\mu\text{m}$ . Der bevorzugte obere Kanaldurchmesser des Mikroreaktors liegt bei 3000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei 1000  $\mu\text{m}$ .

Bei der Reaktion im Mikroreaktor wird bevorzugt mit einer laminaren Strömung der Flüssigkeiten gearbeitet. Besonders bevorzugt liegt die Reynoldszahl unter 1000.

- Bei dem Verfahren werden Mikroreaktoren verwendet, die idealerweise mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthalten. Es können jedoch auch einfache T- oder Y-Mischer mit vergleichbaren inneren Kanaldimensionen eingesetzt werden.

K:\anmelde\OZ04010.doc



Bevorzugt werden Mikroreaktoren mit Glas oder Silizium als Werkstoff verwendet. Darüber hinaus sind auch Reaktoren mit Werkstoffen aus Metall, Keramik oder Emaille einsetzbar.

5 Durch den gewählten Kanaldurchmesser der Mikroreaktorsysteme wird ein sehr großes Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis vorgegeben. Dadurch wird eine bevorzugte isotherme Fahrweise realisiert.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nitratestern in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C durchgeführt, besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 30 bis 45 °C.

10 Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne dass damit irgendwelche Einschränkungen verbunden sind:

#### Beispiel 1: Darstellung von Nitroglycerin in einem Mikroreaktor

Die Reaktion wurde in einem aus dem Werkstoff Silizium bestehenden Mikroreaktor (bzw. Mikromischer) durchgeführt. Dieser Mischer arbeitet nach dem *split and recombine* Prinzip. Hierbei werden Flüssigkeitsströme aufgespalten und nach 15 Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung, hier in neun parallelen Mikrokanälen, führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die Mikrokanalstrukturen des Mikroreaktors liegen bei ca. 200 bis 300 µm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen variiert zwischen 15 20 und 20 mm. Die Edukte Glycerin und Mischsäure (konzentrierte Salpetersäure und 4 Gew.-% Oleum enthaltende konzentrierte Schwefelsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 1) wurden über Spritzenpumpen in den Mikroreaktor gepumpt. Der Mikroreaktor wurde in einem Wasserbad auf 50 °C thermostatisiert. 25 Nach dem Austritt aus dem Mikroreaktor durchströmte die Reaktionsmischung eine 50 cm lange, thermostatisierte Teflonkapillare mit einem Innendurchmesser von 800 µm. Mikroreaktor und Teflonkapillare bilden gemeinsam das

K:\anmelde\OZ04010.doc

SA

- 5 -

Mikroreaktionssystem. Die Volumenströme der Edukte und die Verweilzeit im Mikroreaktionssystem sind in der Tabelle 1 angegeben. Die erhaltene Rohnitroglycerin-Produktzusammensetzung wurde mittels bekannter Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) analysiert. Die Ergebnisse sind ebenfalls in

5 Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

V <sub>Glycerin</sub> / (ml/min)	V <sub>Mischsäure</sub> / (ml/min)	VWZ / s	T <sub>R</sub> / °C	Produktzusammensetzung / %			
				GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	%-GTN
0,8	2,75	4,2	50	0,02	0,51	2,27	91,15

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T<sub>R</sub>: Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

### Beispiel 2: Darstellung von Nitroglycerin in einem System aus zwei

10 Mikroreaktoren

Die Veresterung von Glycerin wurde analog Beispiel 1 mit folgenden Abweichungen durchgeführt: Von dem im Beispiel 1 beschriebenen Mikroreaktor wurden zwei Exemplare in Serie geschaltet. Dabei wurde das Reaktionsgemisch, das aus dem ersten Mikroreaktor tritt, auf die zwei Einlässe des zweiten

15 Mikroreaktors aufgeteilt. Die Reaktionstemperatur betrug bei diesem Beispiel 40 °C. Die Volumenströme der Edukte, die Verweilzeit und das erhaltene Ergebnis der HPLC-Analyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

V <sub>Glycerin</sub> / (ml/min)	V <sub>Mischsäure</sub> / (ml/min)	VWZ / s	T <sub>R</sub> / °C	Produktzusammensetzung / %			
				%-GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	GTN
0,4	1,36	8,6	40	0,01	0,44	1,93	93,25

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T<sub>R</sub>: Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

**Beispiel 3: Darstellung von Nitroglycerin in einem einfachen T-Mikroreaktor**

- 5 Die Veresterung von Glycerin erfolgte in einem aus einem Glas-T-Stück mit einem Kanalinnendurchmesser von 800 µm und einer anschließenden 50 cm langen Teflonkapillare bestehenden Mikroreaktionssystem. Die Volumenströme der Edukte, die Verweilzeit und das erhaltene Ergebnis der HPLC-Analyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

10 Tabelle 3

V <sub>Glycerin</sub> / (ml/min)	V <sub>Mischsäure</sub> / (ml/min)	VWZ / s	T <sub>R</sub> / °C	Produktzusammensetzung / %			
				GMN	1,2-GDN	1,3-GDN	GTN
0,4	1,36	8,6	40	0,02	0,52	2,09	90,83

V: Volumenstrom; VWZ: Verweilzeit; T<sub>R</sub>: Reaktionstemperatur

GMN: Glycerinmononitrat; GDN: 1,2- u. 1,3-Glycerindinitrat; GTN: Glycerintrinitrat

- 15 Die in den Beispielen 1 bis 3 erzielten Ergebnisse wurden unter den gleichen Prozessbedingungen auch mit anderen mikrostrukturierten Reaktoren, denen andere Vermischungsprinzipien zugrunde liegen (z.B. Multilamination), erzielt.



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitratestern, bei dem ein Alkohol mittels Nitriersäure verestert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein ein- oder mehrwertiger Alkohol eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Glycerin eingesetzt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der hergestellte Nitratester ein Mono-, Di- oder Polynitratester ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der hergestellte Nitratester Trinitroglycerin oder Glycoldinitratester ist.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitriersäure ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure im Gewichtsverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 eingesetzt wird, wobei die Schwefelsäure ihrerseits bis zu 10 Gew.-% Oleum enthalten kann.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Glycerin eingesetzt wird und das Mol-Verhältnis von  $\text{HNO}_3$  zu Glycerin 3 : 1 bis 10 : 1 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors mindestens 50  $\mu\text{m}$  beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors mindestens 100  $\mu\text{m}$  beträgt.

K:\anmelde\OZ04010.doc

54

- 8 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors maximal 3000 µm beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors maximal 1000 µm beträgt.
- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor laminar ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor eine Reynoldszahl von  $< 1000$  aufweist.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor T- oder Y- Mischstrukturen enthält.
- 15 16. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor als Werkstoff Glas oder Silizium enthält.
17. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor als Werkstoff Metall, Keramik oder Emaille enthält.
18. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter isothermen Bedingungen durchgeführt wird.

46

- 9 -

**Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Nitrateestern, z.B. Nitroglycerin, bei dem ein Alkohol mittels Nitriersäure verestert wird, wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.

K:\anmelde\OZ04010.doc